云南植物研究 1988；10（4）：457—465
Acta Botanica Yunnanica

大蛇药化学成分的研究*

宋任华[1] 李干孙[1] 张壮鑫[2] 周 俊[2]

([1]广西师范大学，桂林)

([2]中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室，昆明)

摘要 从传统中药大蛇药（*Heteropanax fragrans*）根茎中分离到齐墩果酸、胡萝卜甙、melaleucic acid（I）及两个新化合物Ⅱ和Ⅲ。通过化学反应及光谱数据证明，它们的结构分别为：3β，23-二羟基-20（29）-羽扇烯-27，28-二羧酸和melaleucic acid-28-〔α-L-rhamnopyranosyl-（1—4）-β-D-glucopyranosyl-（1—6）-β-D-glucopyranosyl〕ester。

关键词 大蛇药；三萜；羽扇烯；^{13}C NMR

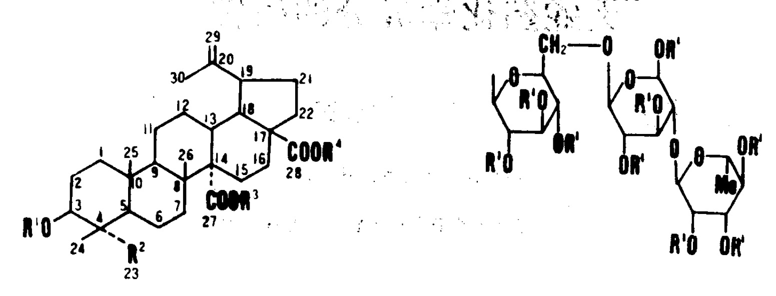
大蛇药〔*Heteropanax fragrans* (Roxb.) Seem〕又称幌伞枫、阿婆伞、五加通等[1]，为五加科幌伞枫属乔木植物。分布于广东、广西等地。民间用其根茎凉血解毒、消肿止血、止痛；治疗烧伤、脓疮、骨折、蛇伤、风热感冒、中暑头痛等症[1，2]。有关大蛇药的化学成分研究尚未见报道。我们对广西桂林地区采到的大蛇药根茎进行了化学成分研究。现从其粗提物正丁醇的粗甙部分分离到化合物Ⅲ；从粗甙的水解部分分离到齐墩果酸、白千层酸(melaleucic acid)和化合物Ⅱ；从粗提物的乙酸乙酯部分除分离到齐墩果酸、白千层酸、化合物Ⅱ等游离甙元外，还分离到胡萝卜甙。经化学反应和理化数据测定证明：Ⅱ和Ⅲ为新的三萜化学成分，其结构分别为：3β，23-二羟基-20（29）-羽扇烯-27，28-二羧酸及 melaleucic acid-28-〔α-L-rhamnopyranosyl-（1-4）-β-D-glucopyranosyl-（1-6）-β-D-glucopyranosyl〕ester。

化合物Ⅰ，无色针状晶体，mp>300°C，对 Liebermann 试剂呈紫红色，示为三萜[3]。质谱测定分子离子峰为486，结合元素分析得分子式$C_{30}H_{46}O_5$。其质谱的m/z 261、233、207、190、189及43一系列碎片离子峰是五环三萜羽扇烯$\Delta^{20(29)}$型结构的特征碎片峰[4]。观察它的^1H NMR，在δ4.85、5.06处各有一个双键氢的双重峰，在δ1.93处还有一个与双键相连的甲基讯号，这些也是羽扇烯$\Delta^{20(29)}$结构的主要判别依据之一[5]。其^{13}C NMR在δ178.4和179.2出现了两个迅号，示此化合物有两个羧基。Ⅰ经甲酯化后（Ib）的^1H NMR中增加的两个甲氧基信号（δ3.67和δ3.70）进一步肯定了这一推测。MS碎片261（b-OH），233（b-COOH）及203（b-2COOH）说明这两

1987-12-04-收稿

* 国家自然科学基金资助项目

个羧基均接在D/E环上。而m/z 207 (base), 190, 189峰,则是A/B环的碎片,亦A/B环上连有一个羟基[4]。I 经乙酰化后,在^{1}H NMR 中则增加了δ2.01一个乙酰甲基信号,证实确有一个羟基存在。再将Ib的^{13}C NMR 与文献白千层酸甲酯[6]相比较(表1),发现两者数据吻合,因而,判断化合物I即为白千层酸。



	I	Ia	Ib	II	IIa	IIb	Ⅲ	Ⅲa
R^2	CH_3	CH_3	CH_3	CH_2OH	CH_2OAc	CH_2OH	CH_3	CH_3
R^3	H	H	CH_3	H	H	CH_3	H	H
R^4	H	H	CH_3	H	H	CH_3	$R^{4'}$	$R^{4''}$
R^1	H	Ac	H	H	Ac	H	H	Ac

$R^{4'}$: R^1 = H
$R^{4''}$: R^1 = Ac

R^1	R^2	m/z
OH	CH_3	207
OAc	CH_3	249
OH	CH_2OH	223
OAc	CH_2OH	307

R^3	R^4	m/z
H	H	278
CH_3	CH_3	306

a b c d

R^1	R^2	m/z
OH	CH_3	220
OAc	CH_3	262
OH	CH_2OH	236
OAc	CH_2OH	320

R^3	R^4	m/z
H	H	264
CH_3	CH_3	292

表1 配基部分的^{13}C NMR化学位移δ值

Tab. 1 Carbon chemical shift of a glycone moiety

C	Ⅰ(C_5D_5N)	Ⅰb($CDCl_3$)	Compound Ⅱ(C_5D_5N)	Ⅲ(C_5D_5N)	melaleucic acid methyl ester ($CDCl_3$)
1	40.3	40.0	40.1	39.8	39.5
2	28.5	27.7	28.5	27.8	27.3[a]
3	78.0	78.8	73.7	78.2	77.9
4	38.4	38.9[a]	42.7	39.2[a]	38.4
5	56.1	55.6	49.2	55.9	55.2
6	18.9	18.3	18.6	18.3	17.9
7	31.2	34.3	35.2	34.3	33.9
8	40.9	40.8	40.7	40.8	40.3
9	51.8	51.5	51.7	51.6	51.0
10	37.7	37.5	37.6	37.7	37.1
11	21.3	20.8	21.2	20.2	20.3
12	28.3	27.5	27.6	27.6	27.0[a]
13	39.4	38.9[a]	39.0	39.2[a]	38.4
14	60.2	60.1	60.0	59.9	59.5
15	27.0	26.3	26.9	25.2	25.8
16	37.9	37.9	38.1	38.1	37.5[b]
17	56.6	56.4	56.2	56.8	55.8
18	52.5	52.2	52.3	52.4	52.7
19	47.9	47.0	47.7	47.4	46.5
20	151.1	149.9	150.9	150.1	149.3
21	30.0	30.0	31.0	30.6	30.0
22	35.5	36.9	37.6	36.9	36.5[b]
23	28.7	28.0	68.3	28.4	27.7
24	16.4	15.6	12.8	16.3	15.3
25	17.0	16.7	17.5	16.8	16.4[c]
26	17.6	17.2	17.3	17.3	16.8[c]
27	178.4	176.1	178.3	178.4	175.3
28	179.2	177.0	179.1	175.3	176.1
29	110.3	110.1	110.2	110.1	109.5
30	19.3	19.0	19.3	19.0	18.6

化合物Ⅱ，白色针状晶体，mp 294—296°C，对Liebermann试剂呈紫红色，亦为三萜反应。质谱给出502（M^+），结合元素分析得分子式$C_{30}H_{46}O_6$。将其光谱数据与化合物Ⅰ进行比较发现，化合物Ⅱ与Ⅰ具有很相似的结构类型。不但在其^{1}H NMR中同样出现了双烯质子δ4.82，5.05及双键甲基δ1.92的羽扇烯$\Delta^{20(29)}$母核结构特征峰，而且^{13}C NMR还显示Ⅱ与Ⅰ一样在C_{27}、C_{28}位为羧基。将Ⅱ进行乙酰化后，^{1}H NMR中出现了两个乙酰甲基的信号，示分子中存在两个羟基。MS中的A/B环碎片 m/z 233示此两羟基均接在A/B环上。且^{1}H NMR于δ 4.03处有一个dd峰，根据峰形、偶合常数（J＝12，5 Hz）考虑，确定此峰为3α-H的信号，亦即C_3-OH（β）。光谱比较发现，化合物Ⅱ比Ⅰ少一个甲基信号，故推测这个少掉的甲基上很有可能存在一个取代羟基，形成了$-CH_2OH$。Ⅱa的^{1}H NMR中δ 3.66，3.87的两个双重峰（J＝10 Hz）是C_{23}位上乙酰化的$-CH_2OH$中亚甲基H的信号[7]，证实C_{23}位上是$-CH_2OH$的存在。所以，化合物Ⅱ的结构定为3β，23-二羟基20（29）-羽扇烯-27，28-二羧酸。

化合物Ⅲ为淡黄色固体，mp 214—216°C。其IR显示出一组甙键特征峰（1060、1160、1125 cm^{-1}），示其为一配糖体类化合物。Ⅲ经稀盐酸水解后得到白千层酸，说明此配糖体的配基部分为白千层酸。用5％ KOH水溶液对Ⅲ进行皂化后，亦得到白千层酸，这显示Ⅲ是白千层酸的酯甙键配糖体。经与甙元部分的^{13}C NMR相对照发现，C_{28}位上的羧基出现了由于配糖产生的位移效应（$\Delta\delta = -3.9$ ppm），而C_{27}位却几无此效应。因此，可以推定甙元在C_{28}位与糖链相连。

Ⅲ的^{13}C NMR在δ93—106范围内有δ95.2，102.5，104.7的三个峰，这是糖链端基C的信号[8，9]，提示Ⅲ的糖链部分由三分子糖组成（表2）。Ⅲ经酸水解后的水溶性部分与已知糖对照，纸层析检出有葡萄糖和鼠李糖。将其糖部分的^{13}C NMR数据与1-甲基-β-D-葡萄吡喃糖甙Ⅳ及1-甲基-α-L-鼠李吡喃糖甙Ⅴ比较发现，化合物Ⅲ中有两组与葡萄糖对应，一组与鼠李糖对应的信号，即示此化合物中含的是两分子葡萄糖和一分子鼠李糖。根据鼠李糖的信号组中未发现甙键位移效应，而在葡萄糖信号组中，一组于6位存在位移效应，另一组于4位有位移效应推测，鼠李糖可能位于糖链的末端（只以1位与其它基团相连），而两分子葡萄糖则分别以1，4和1，6两位连接存在于糖链内侧。Ⅲa的MS碎片（m/z）273〔(rhamnose)Ac_3〕，561〔(rhamnose)Ac_3-(glucose)Ac_3〕及528〔M^+-〔(rhamnose)Ac_3-(glucose)Ac_3-(glucoes)Ac_3〕〕，证实了鼠李糖为末端糖的推测。再与已知糖基（glc$\underline{6-1}$glc$\underline{4-1}$rha）Ⅵ的^{13}C NMR[10]对照发现，化合物Ⅲ中糖基的^{13}C NMR数据与之相吻合。由此可以推定，Ⅲ的糖基的连结顺序与已知糖基连结顺序一致。根据以上结果推出化合物Ⅳ的结构为melaleucic acid-28-〔α-L-rhamnopyranosyl-(1—4)-β-D-glucopyranosyl-(1—6)-β-D-gluco pyranosyl〕ester。

实 验 部 分

熔点用显微熔点测定仪测定，温度计未加校正；比旋度用J-20 C型旋光光谱仪测定；红外光谱用〔英〕PE-577红外光谱仪测定，KBr压片；核磁共振用WH-90脉冲付立

表2　糖部分^{13}C NMR化学位移δ值

Tab. 2　Carbon chemical shift of sugar moiety (C_5D_5N)

		Ⅱ（糖部分）	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ
glc	1	95.2			95.2 (96.1)
(inner)	2	73.8			73.8 (73.8)
	3	78.3			78.4 (78.4)
	4	70.6			70.5 (70.7)
	5	76.9			76.3 (76.4)
	6	69.5			69.2 (69.3)
glc	1	104.7	104.3		104.7(104.8)
	2	75.1	74.2		75.2 (75.2)
	3	76.3	76.9		76.9 (76.4)
	4	78.3	70.8		78.4 (78.0)
	5	77.8	76.9		77.8 (77.1)
	6	61.4	61.9		61.3 (61.2)
rha	1	102.5		102.6	102.5(102.7)
(terminal)	2	72.4		72.1	72.5 (72.6)
	3	72.1		72.7	72.3 (72.6)
	4	73.8		73.8	73.8 (73.8)
	5	70.2		69.5	70.2 (70.2)
	6	18.3		18.6	18.3 (18.4)

叶变换核磁共振波谱仪及AM-400型核磁共振波谱仪测定，用 $CDCl_3$和C_5D_5N 作溶剂，TMS为内标；质谱用Finingan-4510型质谱仪测定；用 Whateman No. 1层析纸作纸层析。

大蛇药（*Heteropanax fragrans*）样品由广西植物研究所提供。其根茎干粉（约40目）10 kg，用工业乙醇在60°C下浸取、浓缩，得浸膏0.5 kg，浸膏经石油醚、乙酸乙酯及正丁醇处理后，分别得到石油醚部分A（15 g），乙酸乙酯部分B（86 g）及正丁醇部分C（265 g）。正丁醇部分经sil-gel柱层析，氯仿-甲醇梯度洗脱，共得六个部分。取第四部分（粗甙）58 g 用MIC-gel 柱层析，依次以水、40%、60%、80%、95%的乙醇水洗脱。合并60%及80%乙醇水流分，取其蒸干物2.4 g，用Rp-18反复柱层析，甲醇-水（8：2）作洗脱剂，得化合物Ⅱ。取粗甙10 g，在约9%的硫酸-甲醇-水中水解，水解产物经硅胶反复柱层析，石油醚-丙酮梯度洗脱，得齐墩果酸、化合物Ⅰ、化合物Ⅱ。乙酸乙酯部分用sil-gel反复柱层析，氯仿-甲醇梯度洗脱，得齐墩果酸、胡萝卜甙、化合物Ⅰ、Ⅱ。

齐墩果酸　在乙醇中得到无色针状晶体，mp>300°C，IR（KBr，cm^{-1}）：3600—3200，2940，2860，1690，1460，1385，1364，1320，1302，1265，1180，1020，990；MS (m/z)：456 (M^+)，439，410，248，203，189，133。

胡萝卜甙 在甲醇-丙酮中得白色针状晶体，mp＞300°C，TLC：石油醚：丙酮＝6：4展开，Rf＝0.37；IR（KBr，cm^{-1}）：3400，2960，2930，2860，1460，1375，1360，1160，1100，1075，1025。

化合物Ⅰ白千层酸 在甲醇中得无色针状晶体，mp＞300°C；$[\alpha]_D=+4.04°$（C＝0.5，CH_3OH）；分子式 $C_{30}H_{46}O_5$（Calc. for $C_{30}H_{46}O_5$，C 74.07％，H 9.47％；found：C 73.61％，H 9.69％）；TLC展开剂：石油醚：丙酮＝6：4，Rf＝0.62；IR（KBr，cm^{-1}）：3500—3100，3030，1700—1680，1447，1383，1365，1285，1228，1180，1030，1025，980，908；MS（m/z）：486（M^+），468（M^+-H_2O），453，425，261（b-OH），243（b-C_3H_5），233（b-COOH），220（C），218（e），207（base，a），203（b－2COOH），190（a-OH），189（a-H_2O），^1H NMR（C_5D_5N，δ）：0.89（3H，s，CH_3），0.99（3H，s，CH_3），1.06（3H，s，CH_3），1.21（3H，s，CH_3），1.93（3H，s，CH_3），4.85，5.06（2×1H，2×d，J＝2Hz，29-H_2）。^{13}C NMR见表1。

Ⅰ的乙酰化物（Ⅰa）：取Ⅰ15 mg，加入吡啶0.06 ml，醋酐0.06 ml，置放过夜，TLC检测反应完全（展开剂：石油醚：丙酮＝6：4，Rf＝0.76）加入少量蒸馏水，氯仿萃取四次，氯仿层合并，水洗涤，减压蒸干，得白色固体15 mg，在甲醇中重结晶得白色针状晶体，mp＞300°C；MS（m/z）：528（M^+），510（M^+-H_2O），468，425，249（a），233（b-COOH），203（b－2COOH），190（base，a-OAc），189（a－HOAc），43；^1H NMR（C_5D_5N，δ）：0.77（3H，s，CH_3），0.93（3H，s，CH_3），1.16（3H，s，CH_3），1.32（3H，s，CH_3），1.92（3H，s，CH_3），2.01（3H，s，CH_3），4.83，5.05（2×1H，2×d，J＝2Hz，29-H_2）。

Ⅰ的甲酯化物（Ⅰb）：取Ⅰ0.15 g，加入无水丙酮25 ml，无水 K_2CO_3 1 g，CH_3I 4 ml，回流5小时，TLC检测反应完全（展开剂：石油醚：丙酮＝6：4，Rf＝0.79），过滤，滤渣用丙酮洗涤，合并洗涤液，浓缩，拌样，用sil-gel柱层，石油醚-丙酮＝9：1洗脱，得甲酯化物白色固体64 mg，多种溶剂尝试未得到晶体。mp：92—93.5°C；IR（KBr，cm^{-1}）：3600—3450，3034，2925，2835，1715，1635，1450，1380，1320，1215，1155，980，880；MS（m/z）：514（M^+），497（M^+-OH），483，455，306（b），247（b-COOMe），207（base，a），190（a-OH），189（a-H_2O）；^1H NMR（$CDCl_3$，δ）：0.74（3H，s，CH_3），0.84（3H，s，CH_3），0.93（3H，s，CH_3），1.00（3H，s，CH_3），1.68（3H，s，CH_3），3.67（3H，s，OCH_3），3.70（3H，s，OCH_3），4.67，4.73（2×1H，2×d，J＝2Hz，29-H_2）；^{13}C NMR见表1。

化合物Ⅱ（3β，23-二羟基-20(29)-羽扇烯-27，28-二羧酸） 在丙酮中得到白色针状晶体，mp 294—296°C，分子式 $C_{30}H_{46}O_6 \cdot 1/2H_2O$（Calc. for $C_{30}H_{46}O_6 \cdot 1/2H_2O$，C 70.4％，H 9.20％，found：C 70.36％，H 8.88％）；$[\alpha]_D+6.34$（C＝0.47，CH_3OH）；TLC：石油醚：丙酮＝6：4，Rf＝0.31；IR（KBr，cm^{-1}）：3450，3050，2940，2865，1680，1649，1450，1385，1320，1270，1215，1180，1040，885，750；MS（m/z）；502（M^+），484（M^+-H_2O），466（M^+-$2H_2O$），453，

407，223（a），205（a-H_2O），41 (base)；^{1}H NMR（C_5D_5N，δ）：0.95（3H，s，CH_3），1.02 (3H，s，CH_3)，1.21 (3H，s，CH_3)，1.92 (3H，s，CH_3)，3.58，4.07（2×1H，2×d，J=10Hz，23-H_2)，4.03 (1H，dd，J=12 Hz，5 Hz，3α-H)，3.70 (1H，m，18-H)，4.82，5.06（2×1H，2×s，29-H_2)。^{13}C NMR见表1。

Ⅱ的乙酰化物（Ⅱa）：取Ⅱ22 mg，加入吡啶 0.5 ml，醋酐 0.5 ml，放置过夜，TLC检测反应完全（展开剂：石油醚：丙酮=6：4，Rf=0.60），减压蒸除溶剂，真空干燥，得35 mg，用甲醇重结晶得无色针状晶体，mp 299—301°C；MS (m/z)：586 (M^+)，568 (M^+-H_2O)，526 (M^+-CH_3COOH)，247（b-CH_3COOH)，227（g），187（a-2COOH)，43 (base)；^{1}H NMR ($CDCl_3$，δ)：0.85（3H，s，CH_3），0.92 (3H，s，CH_3)，1.04 (3H，s，CH_3)，1.65 (3H，s，CH_3)，2.02（3H，s，CH_3)，2.05（3H，s，CH_3)，3.08 (1H，br，18-H)，3.66，3.87（2×1H，2×d，J=10 Hz，23-H2)，4.66，4.75（2×1H，2×s，29-H_2)。

Ⅱ的甲酯化物（Ⅱb）；取Ⅱ30 mg，加入无水丙酮10 ml，无水 K_2CO_3 约1 g，CH_3I 25 ml，水浴上回流反应，4小时后，TLC检测反应完全（展开剂：石油醚：丙酮=6：4，Rf=0.74)，过滤，滤渣用丙酮洗涤，合并滤液与洗涤液，浓缩后拌样上柱，以石油醚-丙酮洗脱，得白色固体 24 mg，于甲醇中重结晶，得无色针状晶体，mp 203—204.5℃；MS (m/z)：530 (M^+)，512 (M^+-H_2O)，481，471，260（b-CH_3OCH_3)，275（b-OCH_3)，223（a)，205（a-H_2O)，43(base)；^{1}H NMR($CDCl_3$，δ)：0.86 (3H，s，CH_3)，0.89 (3H，s，CH_3)，1.00（3H，s，CH_3），1.68 (3H，s，CH_3)，3.05 (1H，m，18-H)，3.38，3.77（2×1H，2×d，J=10 Hz，23-H_2)，3.67 (3H，s，OCH_3)，3.70 (3H，s，OCH_3)，4.64，4.74（2×1H，2×s，29-H_2)。

化合物Ⅲ (melaleucic acid-28-〔α-L-rhamnopyranosyl-(1—4)-β-D-glucopyranosyl-(1-6)-β-D-glucopyranosyl〕ester) 淡黄色固体，mp 214—216℃；$[\alpha]_D$-36.27°（C=0.51，CH_3OH)；分子式$C_{48}H_{76}O_{19}\cdot 4\frac{1}{2}H_2O$（Calc. for $C_{48}H_{76}O_{19}\cdot 4\frac{1}{2}H_2O$，C 55.5%. H 8.2%，found：C 55.4%，H 7.6%)；TLC：正丁醇-乙酸乙酯-水=4：1：2（取上层）展开，Rf=0.55；IR（KBr，cm^{-1})：3600—3020，2930，2863，1730—20，1690—80，1635，1640，1450，1380，1470—50，1160，1125，1060，1030，885，810；^{1}H NMR (C_5D_5N，δ)：0.88 (3H，s，CH_3)，0.98(3H，s，CH_3)，1.04 (3H，s，CH_3)，1.26 (3H，s，CH_3)，1.86 (3H，s，CH_3)，1.68 (3H，d，J=6Hz，鼠李糖 CH_3)，4.88，4.54（2×1H，2×br，29-H_2)。^{13}C NMR见表1。

Ⅲ的乙酰化物（Ⅲa）：取Ⅲ219 mg，加吡啶2.5 ml，，醋酐2.5 ml，放置过夜，TLC 检测反应完全（展开剂：氯仿-甲醇=95：5，Rf=0.59），与前述同法处理后，得白色固体349 mg，mp 158—160℃；MS (m/z)：273〔(rhamnose) Ac_3〕，561〔(rhamnose)Ac_3-(glucose)Ac_3〕，528〔M^+-〔(rhamnose)Ac_3-(glucose)Ac_3-(glucose)Ac_3)〕，510(528-H_2O)，482，468，249。

Ⅱ的皂化：取Ⅱa 200 mg，加入5% KOH水溶液5 ml，于50°C加热6小时，TLC检测反应完全，反应液用5%HCl 中和至pH 6，乙酸乙酯萃取3×10 ml，乙酸乙酯层水洗后蒸干，剩余物用甲醇重结晶，得无色针状结晶，mp>300℃，其光谱数据与白千层酸一致。

Ⅱ的水解：取Ⅱ193 mg，加入5%HCl甲醇水溶液27 ml，回流，5小时后，TLC检测反应完全，加水20 ml，减压蒸除甲醇，过滤，结晶用水洗后干燥，在甲醇中重结晶得无色针状晶体，mp>300°C，其光谱数据与白千层酸一致。滤液用固体Ag_2CO_3中和，过滤，浓缩至0.5 ml，用Whatcmen No. 1层析纸进行纸层析，检测糖的组成（表3）。

表3 纸层析的Rf值

Tab. 3 Paper chromatograpy Rf value of sugar

糖	正丁醇-醋酸-水（4：1：5）		正丁醇-吡啶-水（3：1：3）	
sugar	水解液	标准样	水解液	标准样
葡萄糖 glucose	0.25	0.26	0.22	0.22
鼠李糖 rhamnose	0.42	0.43	0.45	0.45

显色剂：苯胺-邻苯二甲酸试剂

参 考 文 献

1 广西植物研究所. 广西植物名录. 桂林，1977：488—489

2 江苏新医学院、中药大辞典（上册）. 上海人民出版社，1977：133

3 Chandal R S, Rastogi R P. *Phytochemistry* 1980; **19**: 1889—1908

4 Budyikewicz H, Wilson J M, Carl Djerassi. *J Am Chem Scc* 1962; **85**: 3688—99

5 Maurice Shamma, Richard E, Ralph O. Mumma. *J Org Chem* 1962; **27**: 4512—17

6 Baddeley G Vernon, Simes John J H, Ai Tu-Hoa *Aust J Chem* 1980; **33**: 2071—86

7 Sakaibara J, Toyo Kaiya. *Phytochemistry* 1983; **22**(11): 2547—52

8 Seo S, Tomiia Y, Tori K, Yoshimura Y. *J Am Chem Scc* 1978; **100**: 3331

9 Kasai R, Siozuo M, Asakawa J et al. *Tetrohedron Lett* 1977: 175

10 Dug-Ryang Hahm, Ryoji kusai, Jeurg-Hee Kim et al. *Chem Pharm Bull* 1984; **32**(3): 1244-47

STUDIES ON THE CHEMICAL CONSTITUENTS FROM HETEROPANAX FRAGRANS

Song Renhua[1], Li Gansun[1], Zhang Zhuangxin[2], Zhou Jun[2]

([1]Guanxi Teachers' University, Guilin)

([2]Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

Abstract From Chinese folk medicine *H. fragrans* roots, oleanolic acid, daucosterol, melaleucic acid (Ⅰ) and two new compounds (Ⅱ) and (Ⅲ) have been isolated. On the bases of spectroscopic data and chemical evidences, the structures of (Ⅱ) and (Ⅲ) were elucidated as lup-3β, 23-dihydroxy-20 (29) -ene-27, 28-dioic acid and melaleucic acid-28-[α-L-rhamnopyranosyl-(1—4)-β-D-glucopyranosyl-(1—6)-β-D-glucopyranosyl] ester, respectively.

Key words *Heteropanax fragrans*; Triterpenoid; Lupene; ^{13}C NMR